

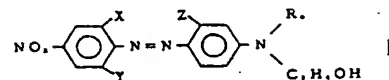
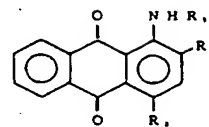
BEST AVAILABLE COPY

**(54) NEW PUTTY COMPOSITION**

- (11) 62-91572 (A) (43) 27.4.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-232180 (22) 17.10.1985  
 (71) NIPPON PAINT CO LTD (72) HISAOMI NAKAMURA(2)  
 (51) Int. Cl. C09D5/34, C08K5/18, C08K5/23, C08K5/46, C08L67/06, C09B67/22

**PURPOSE:** To obtain a putty composition whose cure time can be controlled to about 30min, by mixing an unsaturated polyester resin, a filler, an unsaturated vinyl monomer, a cure accelerator, a peroxide curing agent, and a specified dye.

**CONSTITUTION:** A two-component putty composition consisting of 100wt% component A comprising 15~30wt% unsaturated polyester resin, 40~60wt% filler, 10~20wt% unsaturated vinyl monomer, 1~2wt% cure accelerator, and an additive; and 2~3wt% component B comprising a peroxide curing agent, wherein component A contains an anthraquinone dye of formula I or a mixture of this dye with azo dyes of formula II and/or formula III (the azo dyes being in an amount of up to 30wt% of the total dyes) in an amount of 0.001~5wt% of component A. In the formulas, R<sub>1</sub> is H, lower alkyl, etc.; R<sub>2</sub> is H, alkoxy, etc.; R<sub>3</sub> is amino, imino, etc.; X and Y are each H, Cl, etc.; Z is methyl or Cl; R<sub>4</sub> is H, methyl, etc.; R<sub>5</sub> is H or methyl. The progress of curing reaction of this putty composition can be followed visually and exactly.

**(54) COATING RESIN COMPOSITION**

- (11) 62-91573 (A) (43) 27.4.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-231052 (22) 18.10.1985  
 (71) DAINIPPON INK & CHEM INC (72) SHINICHI KUWAMURA(2)  
 (51) Int. Cl. C09D7/12, C09D5/00

**PURPOSE:** To obtain a coating resin composition which gives a cured film having excellent weatherability, by mixing a film-forming polymer with fine particles of a non-film-forming polymer having an ultraviolet absorber or antioxidant incorporated therein.

**CONSTITUTION:** A resin composition containing 100pts.wt. film-forming polymer (A) and 0.01~1,000pts.wt. fine particles of a non-film-forming polymer (B) having an ultraviolet absorber and/or an antioxidant incorporated therein. The non-film-forming polymer can be prepared by either of the following methods. (1) A vinyl monomer and a polyfunctional crosslinkable monomer are allowed to undergo emulsion polymerization in the presence of an ultraviolet absorber and/or an antioxidant to produce fine particles of a non-film-forming polymer, and the polymerization medium, water, is replaced by a desirable solvent or is dried under appropriate condition to bring the particles to powder form. (2) A vinyl monomer and, if necessary, a polyfunctional crosslinkable monomer, etc., are allowed to undergo non-aqueous dispersion polymerization in the presence of an ultraviolet absorber and/or an antioxidant to produce fine particles of a non-film-forming polymer.

**(54) OPAQUE INK**

- (11) 62-91574 (A) (43) 27.4.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-234074 (22) 18.10.1985  
 (71) SHIYACHIHATA KOGYO K.K. (72) AKIRA MURAI(1)  
 (51) Int. Cl. C09D11/16

**PURPOSE:** To improve the long-term stability, the penetration into the core of a pen, etc., of an opaque ink, by incorporating as pigment dispersion stabilizer finely powdered SiO<sub>2</sub> in combination with a silicone or fluorocarbon surface active agent into an opaque ink containing a pigment, a resin, and an aqueous solvent.

**CONSTITUTION:** An opaque ink is prepared by mixing a pigment (e.g., CI pigment yellow), a resin (e.g., an acrylic resin), an aqueous solvent (e.g., a mixed solvent of water and ethanol), and pigment dispersion stabilizers. As the pigment dispersion stabilizers, finely powdered silicon dioxide is used in combination with a silicone or fluorocarbon surface active agent. By the use thereof, the dispersion stability and long-term stability of an ink can be improved and, in using the ink for writing utensils of green ink type, the flow from an ink tank to the core of a pen and the penetration into the core of a pen can be improved and the drying of the core of a pen or the occurrence of a thin spot, nonuniformity, etc., in writing can be prevented.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-91573

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>C 09 D 7/12  
5/00

識別記号

PST  
PRB  
119

庁内整理番号

B-6845-4J  
7224-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 塗料用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭60-231052

⑰ 出 願 昭60(1985)10月18日

⑱ 発 明 者 桑 村 慎 一 泉大津市条南町4-17

⑲ 発 明 者 財 部 邦 英 泉大津市尾井千原町3-2-506

⑳ 発 明 者 小 沢 洋 泉大津市松之浜町2-12-34

㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

塗料用樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1 (A) フィルム形成性重合体 100重量部

(B) 粒子中に紫外線吸収剤および／又は、酸化防止剤を含有して成る非造膜性重合体微粒子

0.01~1000重量部

を必須の成分として含んで成る塗料用樹脂組成物。

2 上記(B)成分の非造膜性重合体微粒子が、乳化重合法によって調製されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3 上記(B)成分の非造膜性重合体微粒子が、非水分散重合法によって調製されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

4 2項記載の乳化重合法が、组成的に二層もしくは、多層構造を有するエマルジョン粒子を与えるコア-シェル型重合法であることを特徴とする特許請求の範囲第1項および第2項記載の組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、得られた硬化塗膜が高い耐候性を有する新規な塗料用樹脂組成物に関するものであり、さらに詳細には、フィルム形成性重合体と、紫外線吸収剤および／又は酸化防止剤を、粒子内部に含有する非造膜性重合体微粒子を必須成分として含有してなる塗料用樹脂組成物に関する。

## 〔従来の技術および問題点〕

樹脂の硬化塗膜の紫外線バク露による劣化を防ぐ、いわゆる耐候性を向上させるために、従来より一般的には紫外線吸収剤および／又は、酸化防止剤を樹脂に配合する試みがなされてきた。

すなわち紫外線吸収剤により、塗膜に照射された紫外線をその特異な分子構造により吸収させ、又、酸化防止剤により紫外線が塗膜に照射され生じた活性なラジカルを捕捉し、塗膜の劣化を防ぐ塗料である。

そしてこれらの紫外線吸収剤および／又は、酸化防止剤は、あらかじめベース樹脂中に配合、溶解もしくは分散され使用されるが、この場合、紫

外線吸収剤や酸化防止剤とベース樹脂との親和性の違いのために、全ての紫外線吸収剤および酸化防止剤が使用できるわけではなく、あるものはニグりが生じたりして、それ故、限定されたものしか使用できなかった。

また実際に紫外線吸収剤および酸化防止剤を含有する樹脂を塗工する場合、例えばスプレー塗装を行う場合、酸化防止剤、紫外線吸収剤が溶剤とともに飛散してしまったり又は、焼付もしくは強制乾燥型樹脂にあっては加熱時に、一部揮散してしまい、所望量塗膜に残存させるためにはかなりの過剰量用いなければならなかった。

又、このような損失を防ぐ手段として、N-メチロールアクリルアミドと1,3-ジヒドロキシベンゾフェノンとの脱水縮合物や、グリシジル(メタ)アクリレートと、1,3-ジヒドロキシベンゾフェノンとの付加物、(メタ)アクリル酸と、1,3-ジヒドロキシベンゾフェノンとのエステル化合物の如き紫外線吸収能基含有単量体を、樹脂中に共重合させ導入させるという技術も紹介されて

通常塗料用途、被覆用途もしくはシーリング材用途などに用いられているものであれば特に支障なく使用できるが具体例としてはビニル系共重合体もしくは、水酸基含有ビニル系共重合体、アルキッド樹脂、オイルフリーアルキッド樹脂、ポリイソシアネート樹脂、ブロック化ポリイソシアネート樹脂、ポリウレタン樹脂、アミノプラスチック樹脂等があり、これらの単独、もしくは二種以上の混合物として使用される。

ビニル系共重合体もしくは、水酸基含有ビニル系共重合体としては、数平均分子量( $M_n$ )が1,000~30,000のものであり、必要に応じて水酸基含有単量体と、これと共重合できる他の単量体を常法に従い共重合させればよい。

水酸基含有単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシ

はいるけれども、本発明者らの検証した処では付加もしくは縮合反応率の低さから工業化に至っておらず優れた耐候性を有する塗料用樹脂が望まれている。

〔問題を解決するための手段〕

本発明者らは、以上の点に鑑みて樹脂中に紫外線吸収剤および/又は酸化防止剤を効率的に固定した重合体についてを鋭意研究した結果、紫外線吸収剤および/又は酸化防止剤を非造膜性重合体微粒子内部に封じ込めた該微粒子を含んでなる塗料用樹脂組成物が、上記欠点を克服できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は

(A)フィルム形成性重合体 100重量部

(B)粒子中に紫外線吸収剤および/又は酸化防止剤を含有して成る非造膜性重合体微粒子

0.01~1000重量部

を必須の成分として含んで成る塗料用樹脂組成物を提供することにある。

ここで(A)成分たるフィルム形成性重合体とは、

フタル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの如き(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸の如き酸無水基含有単量体類とエチレングリコールなどグリコール類との付加物の如き不飽和基含有ヒドロキシアルキルエステルモノカルボン酸；もしくはマレイン酸、フマル酸の如き多価カルボン酸のジ-ヒドロキシアルキルエステル類の如き不飽和基含有ポリヒドロキシアルキルエステル類；ヒドロキシエチルビニルエーテルの如きヒドロキシアルキルビニルエーテル類などがある。

そして、これらと共重合可能な他の単量体類の具体例としてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、イタ

コン酸の如き不飽和ジカルボン酸と1価アルコールのジエステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、「ベオバ」（シエル社製のビニルエステル）の如きビニルエステル類；「ビスコート8F、8FM、3F、3FM」（大阪有機化学協製の含フッ素（メタ）アクリル単量体）、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジパーフルオロシクロヘキシルフマレート、又はN-1-プロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル（メタ）アクリレートの如き（パー）フルオロアルキル基含有のビニルエステル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、p-tert-ブチルステレン、o-メチル-ステレン、p-メチル-ステレンなどの芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、もしくは、シトラコン酸の如き、カルボキシル基含有単量体もしくはジカルボン酸類；無水マレイン酸、

不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類と、リン酸もしくはリン酸エステル類との縮合反応によって得られるリン酸エステル基を有する単量体類；2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸の如きスルホン酸基を有する単量体もしくはその有機アミン塩などがある。

共重合すべき水酸基含有単量体は必要に応じて用いられる。すなわち後述する（ブロック）ポリイソシアネート樹脂、アミノプラストと併用する場合に用いる。該単量体の使用量は得られるビニル系共重合体の分子量によっても異なるが概ね全共重合体成分中の5～30重量%占めることが望しく、従って残りの95～70重量%はその他の単量体を自由に選択できる。かかる単量体類は最終的に得られる硬化物の諸物性並びに顔料分散性など他の要因を考慮に入れて決定されるべきである。

前記した水酸基含有ビニル共重合体を得るには溶液重合法、溶液加圧重合法など公知のいずれの方法にも従うことができるが就中、溶液ラジカル

無水イタコン酸などの多価カルボン酸無水基含有不飽和単量体類；（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-アルコキシメチル化（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミドなどの如き、カルボン酸アミド基含有単量体類；p-スチレンスルホンアミド、N-メチル-p-スチレンスルホンアミド、N,N-ジメチル-p-スチレンスルホンアミド、などの如きスルホン酸アミド基含有単量体類；N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートの如きN,N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類、または無水マレイン酸の如き多価カルボン酸無水基含有単量体とN,N-ジメチルアミノプロピルアミンの如き多価カルボン酸無水基と反応し得る活性水酸基ならびに第三級アミノ基とを併せ有する化合物との付加物の如き第三級アミノ基含有単量体類；（メタ）アクリロニトリルの如きシアノ基含有単量体類；（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの如き $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性

重合による方法が最も簡便である。その際に用いられる溶剤として代表的なものには、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、オクタンの如き炭化水素系；メタノール、エタノール、1-プロパノール、n-ブタノール、1-ブタノール、 $\alpha$ -ブタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテルの如きアルコール系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンの如きケトン系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドの如きアミド系溶剤およびこれらの混合物の如きものが使用できる。

かかる溶剤とさらにアゾ系または過酸化物の如き各種の重合開始剤とを使用して常法により重合を行えばよい。

またこの重合に際しては分子量調節剤として、ラウリルメルカプタン、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、 $\alpha$ -メチルステレンダイマーの如き各種の連鎖移動剤を使用すること

もできる。特に水酸基を含有する連鎖移動剤である2-メルカプトエタノールを使用した場合には得られる重合体の平均分子量以下のフラクションにも効率的に水酸基を導入することができるが耐候性に劣るという欠点があるので、用途を限定した使用が望しい。

また該重合体の製造方法として、溶液ラジカル重合の他にイオン重合法もあるが、この重合法によって得られた重合体も特に支障なく使用できる。該重合法によれば官能基をあらかじめブロックしたイオン重合開始剤を用いて、単量体を重合し、得られた重合体末端にあるブロック剤を脱離することにより分子量分布の極めて狭いかつ、重合体1分子中に必ず1ヶ以上の官能基を有する重合体得られる。

かかるイオン重合法の具体的な方法としては、例えば特開昭58-13608号公報に記載された方法が適用できる。

次にオイルフリーアルキッド樹脂、アルキッド樹脂としては $\overline{M}_n$ が300~5,000程度のものが

次に前記ポリエステル成分を合成するに際して使用されるアルコール成分の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールの如きアルキレングリコール類もしくは、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、水添ビスフェノールAまたはビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物の如き芳香族グリコールあるいは脂環式グリコールなども必要に応じて使用できるし、モノエポキシ化合物もグリコール成分として併用できることは勿論である。また、3価以上のポリオールとして、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールまたはマンニト、および以上に挙げたアルコール成分にε-カプロラクトンを付加したポリエステル化合物も使用できる。

又、これらアルコール成分も最終硬化物の要求

好適に使用される。

かかるアルキッド樹脂、オイルフリーアルキッド樹脂のポリエステル成分を合成するに際して使用される多塩基酸成分の具体例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アセライン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、または二量体脂肪酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、またこれらのアルキルエステルや無水物などの反応性誘導体も包含される。

これらの多塩基酸は塗膜物性および経済性などを考慮して適宜使用される。

性能に応じて適宜使用されるのも前述の通りである。

次にアルキッド樹脂を得る際に用いられる脂肪酸の具体例としては、オクチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、パーサディック酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸をはじめ、やし油脂脂肪酸、水添やし油脂脂肪酸、トール油脂脂肪酸、ひまし油脂脂肪酸、米ぬか油脂脂肪酸、あまに油脂脂肪酸、大豆油脂脂肪酸、サフラワー油脂脂肪酸または脱水ひまし油脂脂肪酸の如き炭素数8以上なる長鎖の一塩基酸である。これらは溶剤への溶解性、塗膜の耐候性および経済性などを考慮して選択される。

以上の様にビニル系共重合体、オイルフリーアルキッド樹脂、アルキッド樹脂が得られる。これらは単独もしくは混合物として使用してもよい。

これらの他に(ブロック)ポリイソシアネート樹脂、アミノプラスト樹脂があるがこれらは前三者の樹脂類中の水酸基と反応して架橋硬化物を与える。

ポリイソシアネート樹脂の具体例としてはヘキサ

メチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート類；キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの如き環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート等の如き有機ジイソシアネートと多価アルコールもしくは低分子量ポリエステル樹脂または水などの付加物であり、またイソシアネート樹脂の具体例としては、前掲された如き有機ジイソシアネートと多価アルコールもしくは低分子量ポリエステル樹脂または、水などとの付加物、あるいは前掲の有機ジイソシアネート同士との重合体、さらにはイソシアネート・ピウレット体などであり、それらの代表的市販品の例としては、「パーノック D-750, 800, DN-950, 970 または、15-455」(大日本インキ化学工業株式会社製)、  
「デスモジュール L, N, HL または I」(西ドイツ国バイエル社製)、  
「タケネート D-102, 202, 110N, 123N」(武田薬品工業株式会社製)、

化せしめて得られるものなどであるが、通常塗料用として使用されているものならば、いずれも使用できる。そのうち好しくは炭素数1から4のアルコール類で部分的か又は完全にエーテル化せしめたものが良く、かかるアミノプラスト樹脂の具体例としてはヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサプトキシメチルメラミン、メトキシヘキサメチルメラミン、メトキシメチルメラミン、ヘキサメチルメラミンもしくはそれらの縮合物などがある。

これら(ブロック)ポリイソシアネート樹脂と前三者の水酸基含有ビニル系共重合体、オイルフリーアルキド樹脂、アルキド樹脂との配合比率は、(ブロック)ポリイソシアネート樹脂中の有効イソシアネート基と前三者の樹脂群中の水酸基のモル比が0.5~2.0の範囲になるように配合させて用いる。又、アミノプラスト樹脂にあっては、固型分比でアミノプラスト樹脂の10~40重量%に対し、前三者の樹脂群の90~60重量%になるように配合させて用いる。

「コロネート L, HL, EH または 203」(日本ポリウレタン工業株式会社製)、あるいは「デュウネート 24A-90CX」(旭化成工業株式会社製)などが挙げられる。

次にブロックイソシアネート樹脂の具体例としては前掲ポリイソシアネート類を公知慣用のブロック化剤を用いてブロック化せしめたポリイソシアネート化合物である「パーノック D-550」(大日本インキ化学工業株式会社製)、「タケネート B 815-N」(武田薬品工業株式会社製)または「アディトール (ADDITOL) VXL-80」(ヘキスト合成株式会社製)などである。

次にアミノプラスト樹脂とは、メラミン、尿素、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、ステログアナミン、またはスピログアナミンの如き、アミノ基含有化合物成分と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、またはグリオキサールの如きアルデヒド系化合物成分とを公知慣用の方法により反応させて得られる縮合物、またはこれらの各縮合物をアルコールでエーテル

この他(A)成分としてはエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルの如き多価アルコールのポリグリシジルエーテル類；フタル酸のジグリシジルエステルの如き多価カルボン酸のポリグリシジルエステル類；ノボラック型エポキシ樹脂、ヒダントイン環含有エポキシ樹脂の如き各種のポリエポキシ樹脂、塩化ビニル重合体、塩ビ-酢ビ共重合体などの塩ビ系樹脂、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートなどの繊維系樹脂、ケトン樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素系樹脂、石油樹脂、ポリエチレン又はポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂及びその塩素化物などがあり、これらは、主に先に述べた(A)成分に配合し併用することができ。

次に本発明を構成する(B)成分である粒子中に紫外線吸収剤および／又は酸化防止剤を含有して成る非造膜性重合体微粒子とはガラス転移点が40℃以上、好ましくは50℃以上の重合体微粒子で該粒子中に紫外線吸収剤および／又は酸化防止剤が封入され固定されたものであるか、重合した分子にこれら剤がからんでいるものであり、かつ(A)成分たるフィルム形成性重合体に溶解せずに均一に分散可能な微粒子と定義できる。その粒子径は、0.01～10 $\mu$ m、好ましくは0.1～5 $\mu$ mである。かかる非造膜性重合体微粒子は次の様に調製すればよい。

- (1) ビニル系単量体および多官能性架橋性単量体を紫外線吸収剤および／又は酸化防止剤の存在下、乳化重合して非造膜性重合体微粒子を調製し、重合媒体である水を望ましい溶剤に置換せしめるか、もしくは適当な条件で乾燥粉末化せしめる。
- (2) ビニル系単量体および必要に応じて多官能性架橋性単量体等を紫外線吸収剤および／又は酸

の如き重合性不飽和結合を分子中に2ヶ以上有するものが使用される。

該微粒子重合体が非造膜性であるためには、上記の如く多官能性架橋性単量体を用い粒子内部を架橋せしめるという方法とともに、それ以外のビニル系単量体より生成するコポリマーのガラス転移点が40℃以上もしくは、本発明組成物を加熱硬化させる場合にあっては100℃以上であることが必要である。

上記非造膜性重合体微粒子を製造する際には、通常乳化剤、触媒が用いられる。用いられる乳化剤としては、アニオン型乳化剤、非イオン型乳化剤、カチオン型乳化剤、その他反応性乳化剤、アクリルオリゴマーなど界面活性を有する物質が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上併用することができる。これらのうち、非イオン型およびアニオン型乳化剤が重合中の凝集物の生成の少ないこと、および安定なエマルジョンとして非造膜性重合体微粒子が得られることから好ましい。非イオン型乳化剤としてはポリオキシエチレンアル

化防止剤の存在下、非水分散重合して非造膜性重合体微粒子を得る。

まず(1)の方法について説明すると前述のビニル系単量体50～99.9重量部、多官能性架橋性単量体50～0.1重量部に対し後述する紫外線吸収剤および／又は酸化防止剤を0.1～100重量部、混合溶解せしめ常法に従い乳化重合を行う。

この際、エマルジョン粒子が組成的に二層もしくは多層構造を有するいわゆるコアシェル型重合を行い封入される紫外線吸収剤および／又は酸化防止剤の種類や含有量を各層に不均一に分布偏在させたものであってもよい。

その際に用いられる多官能性架橋性単量体としてはエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジアリルフタレート、シクロペンタニルメタクリレート、

キルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体等の市販非イオン型乳化剤のいずれもが用いられ、また、アニオン型乳化剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸アルカリ塩、アルキルサルフェートアルカリ塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールサルフェートアルカリ塩等の市販のアニオン型乳化剤のいずれも用いることができる。さらに上述のアニオン型乳化剤の代りに、または併用で水溶性オリゴマーを使用することも可能であり、とりわけポリカルボン酸あるいはスルホン酸塩より成るものが市販されていることから、容易に利用でき、これによりいわゆる、ソープフリー型エマルジョン組成物として非造膜性重合体微粒子を得ることも可能である。また、通常、乳化重合においてしばしば用いられる保護コロイドも使用できる。保護コロイドとしてはポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子物質を挙げることが

できる。これら保護コロイドは乳化重合に用いられると、得られた非造膜性重合体微粒子の粒子径が大きくなり、隠ぺい性が良好となるが、これら保護コロイドの存在により配合塗膜の耐水性、耐食性が低下するので使用する場合は総単量体100重量部に対し5重量部以下、好ましくは2重量部以下にすべきである。

又、乳化剤の使用量は特に制限されないが、通常総単量体100重量部当り0.1～10重量部程度である。

また、触媒としては、乳化重合に一般に使用されるものであれば差しつかえなく、そのうちの代表的なものを挙げれば過酸化水素、過硫酸アンモニウムなどの水溶性無機過酸化物もしくは過硫酸塩；クメンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどの有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ化合物などであり、これらは1種もしくは2種以上の混合物として用いられる。その使用量は単量体の総重量に対し0.1～2重量部程度である。

サンドミル、三本ロール等で練肉し(A)成分に分散させればよい。

次に(2)の方法である非水分散重合法について説明する。

かかる非水分散型重合体とは、公知の如くある溶剤例えば脂肪族もしくは脂環族炭化水素溶剤中で、該溶剤に溶解し得るセグメントと不溶なもしくは膨潤し得るセグメントを併せ有する分散安定化剤の存在下に該溶剤に重合体は不溶ではあるが単量体は可溶である単量体類（以下該重合体および核単量体）を重合させかつ前記分散安定化剤に化学的にもしくは物理的に結合させて該溶剤中で安定に分散し得る粒子の形状を有した重合体を指称する。

該重合体の製造方法としては下記の様な方法がある。

まず使用すべき溶剤としては、非極性または比較的溶解力が低く、前述の核単量体類の生成重合体（核重合体）を溶解しないが、前記分散安定化剤を溶解もしくは膨潤するものである。かかる溶

剤、これらの触媒と金属イオンおよび還元剤との併用による一般にレドックス重合法として公知の方法に依ってもよいことは勿論である。

また、前記した各種の単量体は、これを一括して、もしくは分割して、あるいは連続的に滴下して加えてもよく、前記した触媒の存在下に、0～100℃、実用的には30～90℃の温度で重合される。

かくして紫外線吸収剤および／又は酸化防止剤を粒子内に含有する非造膜性重合体微粒子が得られる。このままでは媒体である水が多いので使用しにくいいため水分を除去する操作が必要である。その方法としては該エマルジョンを膨潤させない溶剤を添加せしめ共沸脱水し溶剤置換せしめる方法とか又は該エマルジョン自体をスプレードライヤー等の方法により噴霧乾燥させるとか瞬間真空乾燥法（クラックスシステム、オリエント化学工業㈱）等の方法にて乾燥粉末化して使用する。溶剤置換した場合にはそのまま(A)成分と混合することができるが粉末化した場合には(A)成分と混合し

剤の具体例として、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン等の如き脂肪族炭化水素類；石油ベンジン、リグロイン、ミネラルスピリット、石油ナフサ、クロシン等の如き沸点が30～300℃の炭化水素混合物類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の如き脂環式炭化水素類；及びそれらの混合物である。場合によっては、50重量部程度まで、或いはそれ以上の芳香族炭化水素或いは、アルコール、エステル、エーテル、ケトン等の極性化合物を含んだものでも良い。これら溶剤の使用量は分散液の固型分が30～70重量部、好ましくは40～60重量部になる範囲が適当である。

次に分散安定化剤の具体例としては、次の様なものがある。

① ポリブタジエン、ポリイソブレンなど不飽和基含有重合体に前述の核単量体類と同種の単量体の1種もしくはそれ以上を重合して得られるグラフト重合体もしくは、不飽和基含有重合体に核単量体と同種のものと（メタ）アクリル酸を



共重合したのち、その共重合体のカルボキシル基にグリシジル(メタ)アクリレートが付加反応させて得られるグラフト重合体

⑧ アルキッド樹脂

⑨ 炭素数4から12までのアルキルアルコールでエーテル化されたアルキルエーテル化メラミン樹脂縮合体であり、かつ前記溶剤に可溶なもの

⑩ 1,2-ヒドロキシステアリン酸の如き水酸基を含有する飽和脂肪酸の自己縮合ポリエステル樹脂の末端のカルボキシル基にグリシジル(メタ)アクリレートの如き不飽和基含有エポキシ化合物を付加し、末端不飽和基含有ポリエステル樹脂を得る。次いで核単量体類と同種の単量体の1種もしくはそれ以上を重合して得られるグラフト重合体もしくは、該末端不飽和基含有ポリエステル樹脂と核単量体と同様のものと(メタ)アクリル酸を共重合したのちその共重合体のカルボキシル基に不飽和基含有エポキシ化合物を付加反応させることによって得られるグラフト重合体

ル基に不飽和基含有エポキシ化合物を付加反応させて得られたグラフト重合体；などがある。

以上の内、⑧、⑨、⑩の炭素数4以上のアルキルアルコールでエステル化された(メタ)アクリル酸のアルキルエステル類を主成分とする重合体、該重合体から誘導される不飽和基を有する共重合体を分散安定化剤として使用する場合、これらの分散安定化剤は前記溶剤に不溶なセグメントを有していないが、引続き行なわれる核単量体類の重合初期に前記溶剤不溶なセグメントが形成され、非水分散型重合体が生成する。

次に核単量体類の具体例としては前記A成分のビニル系重合体を得るのに用いた単量体を使用することができる。

また得られる非水分散型重合体がA成分との混合物中で溶解しない場合にはそのまま使用することができるが溶解し得る様な場合には非水分散重合体の粒子を維持する様な構造をもたせることが必要であり、そのためには非水分散重合体の核になる部分を分子内架橋させることが必要である。

⑪ α-ブチル(メタ)アクリレート、1-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートの如き、炭素数4以上のアルキルアルコールでエステル化された(メタ)アクリル酸のアルキルエステル類を主成分とし必要に応じて他のビニル系単量体を共重合した重合体；もしくは前記炭素数4以上のアルキルアルコールでエステル化された(メタ)アクリル酸のアルキルエステル類を主成分とし、(メタ)アクリル酸および必要に応じて他のビニル系単量体を共重合し、得られた共重合体のカルボキシル基に不飽和基含有エポキシ化合物を付加反応させて得られた、不飽和基を有する共重合体；もしくは、前記不飽和基を有する共重合体と核単量体類と同種の単量体の1種以上を重合して得られるグラフト重合体；もしくは前記不飽和基を有する共重合体と核単量体類と同種の単量体と(メタ)アクリル酸を共重合し得られた重合体のカルボキシ

分子内架橋させる方法としては、相互に反応し得る2種類の官能基を有する単量体対を核単量体中に導入するという方法や前述の多官能ビニル化合物を核単量体中に導入するという方法がある。

前者の相互に反応し得る2種類の官能基もしくは単量体の組合せとしては、エポキシ基とカルボキシル基(例、グリシジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸)、酸無水基と水酸基(無水マレイン酸とβ-ヒドロキシエチルメタアクリレート)、イソシアネート基と水酸基(β-イソシアナートエチルメタアクリレートとβ-ヒドロキシエチルメタアクリレート)、イソシアネート基とアミノ基(β-イソシアナートエチルメタアクリレートとアリルアミン)、水酸基とメチロール基もしくはアルキルエーテル化メチロール基(β-ヒドロキシエチルメタアクリレートとN-メチロールアクリルアミドのブチルエーテル化物)、加水分解性シリル基と水酸基(γ-メタアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランとβ-ヒドロキシエチルメタアクリレート)、加水分解性

シリル基とカルボキシシル基(ア-メタアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランと(メタ)アクリル酸)、もしくは加水分解性シリル基同士(ア-メタアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン)などがあり、これらは核単量体の一部として非水分散重合と同時に反応するか、もしくは重合終了時に昇温せしめて反応させるか、またはこれらの反応促進のために公知の触媒類を共存させて反応させることができる。

本発明の紫外線吸収剤および/又は酸化防止剤を含有する重合体微粒子を調製するには前述の溶剤類の存在下、分散安定化剤と、紫外線吸収剤および/又は酸化防止剤を溶解した核単量体類を重合させればよい。この際には分散安定化剤と、核単量体類の総量100重量部に対し紫外線吸収剤および/又は酸化防止剤0.1~100重量部含有させることができる。

重合に際しては、前述の重合開始剤および必要に応じて前述の連鎖移動剤が使用できることはもちろんである。得られた非水分散重合体はそのまま使用できるが必要に応じて先に述べた方法により粉末化することができる。

ここで本発明に用いられる紫外線吸収剤および酸化防止剤の具体例は次の通りである。Sumisorb 300(住友化学(株))、シーソーブ703(白石カルシウム(株))、チヌビン328(チバガイヤー(株))等のベンゾトリアゾール系；Cyasorb UV-207(シアナミド(株))、HCB(Dow Chemical(株))等のベンゾフェノン系；Sumisorb

400(住友化学(株))等のベンゾエート系；Unisolater-300(第4化成(株))、ユビナールN-35(Autara Chemical)、ユービックJK-300(十全化学(株))等のシアノアクリレート系；サノール770(チバガイヤー(株))等のヒンダードアミン系；シーソーブ201, 202, 203(白石カルシウム(株))、Eastman Inhibitor OPS(Eastman)等のサリチル酸エステル系；シーソーブ612NH(白石カルシウム(株))等の有機ニッケル系等の連鎖開始阻害剤；スミライザーBHT(住友化学(株))、BHTスワノックス(丸善石油(株))等のヒンダードフェノール系；スミライザーBBM(住友化学(株))ビスフェノールA(本州化学(株))等のヒンダードビスフェノール系；スミライザーWX(住友化学(株))等のヒンダードチオビスフェノール系；アンテージDBH(川口化学(株))等のアルキル化ヒドロキノ<sup>(株)</sup>ン系；イルガノックス1010(チバガイヤー<sup>(株)</sup>)等のヒンダードポリフェノール系；Suconox 4, 9, 12又は18(Summer Chemical)、Amco 531(Amco.)

等のアミノフェノール系の酸化防止剤；アンテージDP(川口化学(株))、Naugurd-445(ユニロイヤル)等の芳香族-芳香族アミン系；アンテージ3C(川口化学(株))、ノクライザー810NA(大内新興化学工業(株))等のフェニルアルキルアミン系；Tenamene 2, 4又は5(Eastman Chemical.)、Eastozone 30, 31, 32, 又は33(Eastman Chemical)等のN,N'-ジアルキル-p-フェニレンジアミン系；スミライザーAW(住友化学(株))、ノクライザーAW又は224(大内新興化学工業(株))等のジヒドロキノリン系；Aranox(ユニロイヤル)、ノクライザーC(大内新興化学工業(株))等のアミン系酸化防止剤；スミライザーTDD(住友化学(株))、スミライザーTPP、アンテージTNP、ノクライザーTNP等のリン系酸化防止剤；スミライザーNBC、アンテージNBC、ノクライザーNBC、スミライザーBZ、ノクライザーBZ等のジアルキルジチオカルバミン酸金属塩；スミライザーTPL、又はTPS、シーノックスDL等のチオジプロピオン酸エステル系；スミライザ

—MB, )ノクライザーMBZ等のベンズイミダゾール系; Zenite ( Dupont )等のベンゾチアゾール系; アンチゲンNPX, ノクライザーZBX等のキサントゲン酸金属塩などがあるが、紫外線吸収効果もしくは酸化防止効果を有するものであれば、これらに限定されるものではない。

このようにして本発明を構成する(Ⅱ)成分が得られるが使用比率としては(Ⅰ)成分の固型分100重量部に対して(Ⅱ)成分0.01~1000、好ましくは0.1~200重量部の範囲で使用すれば良い。

本組成物の使用に当り(Ⅰ)成分と(Ⅱ)成分とが互いに親和性があり相溶する場合にあっては透明な硬化物が得られるし、それに反し相溶性上欠如する場合には硬化物は白色ないしは乳白色を呈するため着色し使用することが望しい。

本発明組成物は以上の成分の他溶剤類、顔料、および公知慣用の流動調整剤、色分け防止剤、シランカップリング剤などの添加剤成分も加えることができる。

溶剤類としては、先に述べたもの等が使用でき

外装材)、PCM等のコイルコーティングなどの外装用として、又は自動車用さらに詳細には、自動車のエナメル塗料、メタリックベース塗料、クリヤー塗料として使用できるが特にこれらに限定されるものではない。

るし、顔料の具体例としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、カーボンブラックなどの無機系の顔料、フタロシアニン系、キナクリドン系、アゾ系などの有機系の顔料などが使用できる。

かくして得られる組成物は常法により被塗物に塗布し、(Ⅰ)成分としてブロックポリイリシアネート樹脂、アミノプラスト樹脂を用いない場合にあっては室温から120℃で5分から30分間もしくは数日間、強制もしくは、自然乾燥させ、(Ⅰ)成分としてブロックポリイソシアネート樹脂、アミノプラスト樹脂を用いる場合には100℃~250℃で、30秒から、40分間加熱硬化させることにより耐候性上優れた塗膜が得られる。

被塗物とは、例えば、木質物、紙類、金属類、セメントコンクリート類、合成樹脂類等の被覆を要するものである。

#### 〔効果及び産業上の利用分野〕

本発明の塗料用樹脂組成物は耐候性に優れているので屋外で暴露して使用される物の塗装に有用である。例えば、家電用として又は、建築物(瓦、

#### 〔実施例〕

以下に実施例で詳細に説明するが文中「部」及び「g」は断わりのない限り重量基準であるものとする。

#### 参考例-1(フィルム形成性重合体の調製)

攪拌装置、温度計、窒素導入管および還流冷却管を備えた反応器にトルエン400部、酢酸ブチル200部、スチレン40部、メチルメタアクリレート60部、n-ブチルメタアクリレート60部、n-ブチルアクリレート39部、メタクリル酸1部、t-ブチルパーオキシオクテート2部、を仕込み、窒素雰囲気下90℃まで昇温しさらに同温度で2時間保持する。

次いで同温度でスチレン160部、メチルメタアクリレート240部、n-ブチルメタアクリレート240部、n-ブチルアクリレート156部、メタクリル酸4部、酢酸ブチル200部、t-ブチルパーオキシオクテート3部、アゾビスイソブチロニトリル5部から成る混合物を3時間で滴下する。滴下終了後直ちに、110℃まで昇温し、

ε-ブチルパーオキシベンゾエート3部、トルエン200部を加え、さらに同温度で15時間保持して不揮発分(N.V.と称す)50%、数平均分子量( $\bar{M}_n$ と称す)が24,000の溶液を得た。以下これを(A-1)と称する。

参考例-2 (同上)

参考例-1と同様の反応装置にトルエン500部、酢酸ブチル300部を仕込み窒素雰囲気下110℃まで昇温する。次いでスチレン200部、メチルメタクリレート300部、α-ブチルメタクリレート260部、β-ヒドロキシエチルメタクリレート232部、メタクリル酸8部、ε-ブチルパーオキシオクテート10部、アゾビスイソブチロニトリル10部、ε-ブチルパーオキシベンゾエート5部およびトルエン200部から成る混合物を4時間にわたり滴下し、滴下終了後同温度にて15時間保持せしめてNV50%、溶液の水酸基価(OHVと称す)50、 $\bar{M}_n$ が8,700の溶液を得た。以下、これを(A-2)と称する。

応させアルキッド樹脂溶液を得た。次いで反応系を100℃以下に冷却しキシレン250部を加えてNV80%、固型分のOHV125、 $\bar{M}_n$ は1140であった。以下(A-4)と称する。

参考例-5 (紫外線吸収剤及び/又は酸化防止剤を含有する重合体微粒子の調製)

参考例-1と同様の反応装置に水100部、乳化剤としてエマルゲン920を0.5部、ハイテノールN-08を1.5部(何れも花王~~株式~~(株)製品)を入れ内温を70℃に保ちチヌピン328.2部およびサノール770の10部をスチレン77部、メチルメタアクリレート125部、N-メチロールアクリルアミド0.25部、アクリル酸0.25部、ジビニルベンゼン10部に溶解せしめさらに過硫酸アンモニウム0.3部と水9部を混合しそれを2時間で滴下しさらにその温度にて45分間保持し反応を行なわせる。その後冷却し25%アンモニア水溶液を加えpHを8.6に調節した。得られたエマルジョンはNV50%、粘度15cps(BM型回転粘度計ローターNo1、回転数60rpm、

参考例-3 (同上)

攪拌装置、温度計、窒素導入管および反応生成水留出管を備えた反応器にアジピン酸の215部、ヘキサヒドロ無水フタル酸400部、トリメチロールプロパン44.6部、エチレングリコール50部、ネオペンチルグリコール390.2部を仕込み窒素気流下5時間かけて徐々に230℃まで昇温し酸価が10になるまで同温度に保持し次いで反応系を100℃以下まで冷却しキシレンの250部を加えてオイルフリーアルキッド樹脂溶液を得た。このものはNV80%、固型分のOHV111、 $\bar{M}_n$ 1010であった。以下これを(A-3)と称する。

参考例-4 (同上)

参考例-3と同様の反応装置にアジピン酸157.4部、ヘキサヒドロ無水フタル酸300部、トリメチロールプロパン203.8部、ネオペンチルグリコール230部、ヤシ油脂肪酸200部を仕込み窒素気流下5時間かけて徐々に230℃まで昇温し酸価が10になるまで同温度に保持して反

25℃での測定値)であった。次いで得られたエマルジョンをスプレードライヤー(モービルマイナー型、ニロアトマイザー社製)にて入口温度180℃、出口温度90℃、エマルジョン供給量100部/3分、アトマイザー回転数18,000rpm、にて噴霧乾燥し、NV99.7%、平均粒径5μmなる目的物を得た。以下これを(B-1)と称する。

参考例-6 (同上)

参考例-1と同様の反応装置に水100部および乳化剤としてエマルゲン920の1部とエマル20Aの1部(何れも花王~~株式~~(株)製品)を添加し、よく攪拌した。次いで80℃に昇温し、シーゾーブ201の1.5部、スチレン5部、エチルメタクリレート10部、アクリロニトリル0.5部、エチレングリコールジメタクリレート0.5部の混合物および過硫酸アンモニウム0.1部と水3部の混合物とピロ亜硫酸ナトリウム0.1部と水3部の混合物を各々1時間で滴下反応せしめ、さらに同温度で1時間保持せしめる。次いで反応器内

の温度を70℃に保ち、Unisolater-300の10部、スチレン50部、p-メチルスチレン30部、ジビニルベンゼン4部の混合物と、過硫酸アンモニウム0.2部と水5部との混合物および、ピロ亜硫酸ナトリウム0.2部と水5部との混合物を各々2時間で滴下せしめ、滴下終了後さらに45分間反応を行った。その後冷却し25%アンモニア水にてpHを8.4に調整した。得られたエマルジョンは、NV. 50.5%、粘度21 cpsであった。次いでこのエマルジョンの200部とアイソパーE（エクソン社製溶剤）の200部を混合しそれを減圧蒸留装置にて40℃/120mmHgにて1時間蒸留し、水および溶剤を留去する。得られたものは粘稠なスラリーでありNV. は78%であった。次いでこの残渣にアイソパーEの38.8部を加えよく攪拌し目的物の溶剤分散体を得る。得られた分散体はNV. 60%なる乳白色を呈する分散物であった。以下これを（B-2）と称する。

#### 参考例-7（同上）

攪拌装置、温度計、冷却管を備えた反応器に12

酸価以下の溶液である。以下これを中間体-2とする。

次に参考例-1と同様の反応器にアイソパーEの207部を仕込み、105℃に昇温する。同温度にて、中間体-2の167部とメチルメタクリレート47.5部、アクリル酸2.5部、トルエン30.5部、t-ブチルパーオキシオクテート4.5部、t-ブチルパーオキシベンゾエート0.8部、アゾビスイソブチロニトリル0.9部から成る混合物を、4時間かけて滴下し、滴下終了後直ちに110℃まで昇温し、同温度に10時間保持して分散安定化剤を得る。これは、NV. 35%、ガードナー粘度A<sub>5</sub>、ガードナーカラー11なる溶液である。次に前と同様の反応器にアイソパーEの200.2部を仕込み、100℃に昇温する。同温度にてα-シアノ-β-メチル-4-メトキシ桂皮酸メチル（UV-absorber 318, バイエル）の2部、および、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン（Cyasorb UV-207, シアナミド）の1部をメチルメタクリレート

-ヒドロキシステアリン酸の1800部を仕込み、220℃まで昇温しエステル化を行う。昇温途中72℃以上で溶解するので、溶解と同時に攪拌を開始する。約190℃で水が留出しはじめ、酸価が38程度になるまでエステル化を進行せしめる。約7時間反応させ冷却したのち取出す。得られた12-ヒドロキシステアリン酸の自己縮合ポリエステルはNV. 100%、ガードナー粘度Z<sub>2</sub>、ガードナーカラー16で酸価が40なる粘稠な重合体である。以下これを中間体-1とする。次に参考例1と同様の反応器に中間体-1の450部と、酢酸ブチル330.5部と上記中間体-1中の酸価と当量のグリシジルメタクリレートの46部と2-メチルイミダゾールの1部、ヒドロキノンの1部を仕込み、130℃まで昇温しひきつづき同温度で6時間反応させ、グリシジルメタクリレートを前記中間体-1に付加させる。この反応は酸価の追跡により行なえばよい。

得られた末端不飽和基含有ポリエステルは、NV. 60%、ガードナー粘度A<sub>1</sub>、ガードナーカラー16、

164.7部、エチルアクリレート104.8部、β-ヒドロキシエチルメタアクリレート69.9部、トリメチロールプロパンのトリアクリレート（ポリサイザーTD-1500A、大日本インキ社）の7部に混合しさらにアゾビスイソブチロニトリルの3.4部および分散安定化剤の69.5部、2-メチルイミダゾール0.7部から成る混合物と、アイソパーEの331.7部とを各別に8時間かけて滴下し、引き続き同温度に10時間反応させ目的重合体微粒子の分散液を得る。これはNV. 45%、ガードナー粘度A<sub>5</sub>、なる白色の分散液である。以下（B-3）と称する。

#### 参考例-8（比較対照用の重合体微粒子の調製）

チヌピン328およびサノール770を用いず、他は参考例-5と同様にして、エマルジョンを得た。（NV. 48%、粘度14 cps）次いで参考例-5と同様に噴霧乾燥せしめNV. 99.6、平均粒径5 μmの目的物を得た。以下（B-4）と称する。

#### 参考例-9（同上）

シーゾープ201、Unisolater-300を用いず、

他は参考例 - 6 と同様にしてエマルジョンを得た。  
( NV. 47.3、粘度 18 cpa ) 次いで参考例 - 6  
と同様にして溶剤置換せしめ NV. 60 なる乳白色  
を呈する分散物を得た。以下 ( B - 5 ) と称する。  
参考例 - 10 ( 同上 )

UV-absorber 318, Cyasorb UV-207 を使用せず  
に他は参考例 - 7 と同様の手法で非水分散体を得  
た。これは NV. 43%, ガードナー粘度  $A_5$  なる  
白色の分散液であった。以下 ( B - 6 ) と称する。  
実施例 1 ~ 9

参考例 1 ~ 4 で得たフィルム形成性重合体 ( A  
- 1 ) ~ ( A - 4 ) および水酸基含有アクリル系  
重合体、アクリディック A-50 ILV ( NV. 50%,  
溶液の OHV 23 ) ( A - 5、大日本インキ化学工  
業 (株) )、およびポリイソシアネート樹脂として  
バーノック DN-950 ( A-6, NV. 75%, イソシア  
ネート基含量 12.5%, 大日本インキ化学工業  
(株) )、ブロックポリイソシアネート樹脂として  
バーノック D-550 ( A-7, NV. 55%, 有効イソ  
シアネート基含量 6.5%, 大日本インキ化学工業

(株) )、アミノプラストとしてブチル化メラミン  
樹脂、スーパーベツカミン G-821-60 ( A-8, NV.  
60%, 大日本インキ化学工業 (株) ) と、参考例  
5 ~ 7 で得た紫外線吸収剤および / 又は酸化防止  
剤を含有した重合体微粒子の ( B - 1 ) ~ ( B -  
3 ) および顔料、所定の希釈シンナーを表 - 1 記  
載の配合で混合塗料化せしめ、0.8 mm 厚の軟鋼板  
に乾燥膜厚が 30 ~ 35  $\mu\text{m}$  程度になるようにスプ  
レー塗装せしめ、必要に応じてセッティングした  
のち表 - 1 記載の乾燥条件にて乾燥硬化させる。  
次いで、得られた塗装板を促進耐侯試験機アム  
パネル光コントロールウェザーメーター ( スガ試  
験機 (株) 製 ) にて紫外線照射 70°C - 8 時間 ( 光  
エネルギー 3 mW/cm<sup>2</sup> )、水蒸気パク露 50°C - 4  
時間のサイクルにてパク露試験せしめ表 - 1 記載  
の試験時間後の光沢保持率 ( 初期光沢に対する保  
持率 % )、および外観変化を調べた。結果を同表  
に示した。

比較例 1 ~ 9

実施例で用いた紫外線吸収剤及び / 又は酸化防

止剤を含有した重合体微粒子を用いずに各実施例  
に対応する種類量の紫外線吸収剤及び / 又は酸化  
防止剤および参考例 8 ~ 10 で得た ( B - 4 ) ~  
( B - 6 ) を配合せしめ比較例として試験した。  
結果を表 - 1 に示した。

一、

[illegible]

注1) 水酸基含有重合体／(ブロック)ポリイソシアネート樹脂系では[OH]／有効[NCO]＝1/1になる様に配合。

水酸基含有重合体／アミノプラスト系では  
固型分比 7/3 になる様に配合。

注2)、注4)各実施例に用いた紫外線吸収剤及び／又は、酸化防止剤を含有する重合体微粒子と、それぞれ対応する分量だけ添加。

注3) 酸化チタン タイペーク R-580 (石原産業㈱)

注5) A ; 酢酸エチル / イソブタノール / ブチル  
セロソルブ = 40/40/20 (重量比)

B : トルエン / キシレン / 酢酸ブチル / 酢酸エチル / セロソルプアセテート = 20 / 40 / 10 / 20 / 10 (重量比)

C ; ソルベッソ 100 ( エクソン社 ) / n -  
ブタノール = 70/30 ( 重量比 )

なる各シンナーで岩田カップによる希釈粘度が11秒になるように希釈した。

注6) A ; 室温にて7日間乾燥

B ; 80℃/20分間強制乾燥後、室温にて3日

聞乾機

C:塗布後、室温にて20分セッティング  
その後140℃/30分強制乾燥。

表-1に示した如く、本発明組成物は、紫外線吸収剤および／又は酸化防止剤を単純に混合したものに較べて耐食性に優れた塗膜を与えることが確認された。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

## 手 続 補 正 書

昭和60年12月9日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

## 1 事件の表示

昭和60年特許願第231052号

## 2 発明の名称

塗料用樹脂組成物

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目3番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

## 4 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03)272-4511(大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

## 5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6 補正の内容

- (1) 明細書第2頁下から第4行の「塗料である。」を「のである。」と訂正する。
- (2) 同第16頁第2行の「デュウネート」を「デュラネート」と訂正する。
- (3) 同第19頁第6～7行の「重合した分子にこれら剤がからんでいるものであり、」を「重合した樹脂マトリックス中に該薬剤が物理的に固定されているものであり、」と訂正する。
- (4) 同第22頁下から第2～1行の「ヒドロキシエチル、セルローズ」を「ヒドロキシエチルセルローズ」と訂正する。
- (5) 同第25頁第10行の「該重合体」を「核重合体」と訂正する。
- (6) 同第27頁第3行の「グラフト重合体」を「不飽和基含有グラフト重合体」と訂正する。
- (7) 同第33頁第5行の「ノール770」を「ノールLS-770」と訂正する。
- (8) 同第34頁下から第7行の「ザーTDD」を「ザーTNP」と訂正する。
- (9) 同第35頁下から第8行の「相溶性上」を「相溶性に」と訂正する。
- (10) 同第41頁第1行の「溶液」を削除する。
- (11) 同第41頁第10～11行の「チヌビン3282部およびサノール770」を「チヌビン3282部、及びサノールLS-770」と訂正する。
- (12) 同第45頁第1行の「酸価以下の溶液」を「酸価1以下溶液」と訂正する。
- (13) 同第47頁下から第8行の「重合体、」を「重合体である」と訂正する。
- (14) 同第49頁第2行の「種類量」を「種類および量」と訂正する。

(以 上)